

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 2 0 0 9 2
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 2 0 0 9 2]

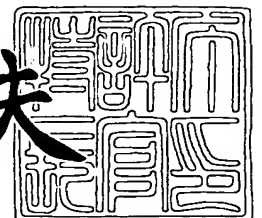
出 願 人 コニカミノルタホールディングス株式会社
Applicant(s):



2 0 0 4 年 2 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 0 6 5 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKY01245

【提出日】 平成15年 4月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05K 3/10

【發明者】

【住所又は居所】 京都府京都市下京区西酢屋町3番地

【氏名】 塩入 一令

【發明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカテクノロジーセン
ター株式会社内

【氏名】 吉田 哲也

【發明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカテクノロジーセン
ター株式会社内

【氏名】 川原 雄介

【發明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカテクノロジーセン
ター株式会社内

【氏名】 市川 和義

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090033

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒船 博司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027188

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 導電性パターン形成用組成物、導電性パターンの形成方法及び導電性パターン形成用組成物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 種の金属からなる導電性微粒子と、前記導電性微粒子を分散させる分散剤とを分散媒中に含有する導電性パターン形成用組成物であって、

前記分散剤は、第 3 級アミン型モノマーを主鎖に含み、かつポリエーテル型の非イオン性のモノマーを側鎖に含むポリマーであることを特徴とする導電性パターン形成用組成物。

【請求項 2】 インクジェット方式により基材の表面に導電性パターンを形成することを特徴とする請求項 1 記載の導電性パターン形成用組成物。

【請求項 3】 前記導電性微粒子は銅からなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の導電性パターン形成用組成物。

【請求項 4】 前記導電性微粒子の平均粒径が 0.1 nm 以上、かつ 20 nm 以下であることを特徴とする請求項 1～3 の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物。

【請求項 5】 前記分散媒は、水不溶性有機溶剤を主成分とする有機分散媒であることを特徴とする請求項 1～4 の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物。

【請求項 6】 請求項 1～5 の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物の液滴により基材の表面に液滴パターンを描画する描画工程と、

前記描画工程において描画された液滴パターンを加熱することによりこの液滴パターンに導電性を付与する加熱工程とを有することを特徴とする導電性パターンの形成方法。

【請求項 7】 前記描画工程において、前記導電性パターン形成用組成物の液滴をインクジェット方式によって吐出することにより前記液滴パターンを描画することを特徴とする請求項 6 記載の導電性パターンの形成方法。

【請求項 8】 前記描画工程において、0.1 μ m～10 μ m のノズル径の

ノズルから前記導電性パターン形成用組成物の液滴を吐出することを特徴とする請求項7記載の導電性パターンの形成方法。

【請求項9】 前記描画工程において、線幅が $20\mu\text{m}$ 以下の液滴パターンを描画することを特徴とする請求項6～8の何れか一項に記載の導電性パターンの形成方法。

【請求項10】 分散剤を含有する水性分散媒中で、少なくとも1種の金属を有する金属化合物を還元することにより導電性微粒子を得る還元工程を含む導電性パターン形成用組成物の製造方法であって、

前記分散剤として、第3級アミン型モノマーを主鎖に含み、かつポリエーテル型の非イオン性のモノマーを側鎖に含むポリマーを用いることを特徴とする導電性パターン形成用組成物の製造方法。

【請求項11】 前記還元工程において、還元剤として有機アミン化合物を用いることを特徴とする請求項10記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法。

【請求項12】 前記還元工程において、前記水性分散媒の温度を 20°C ～ 60°C とすることを特徴とする請求項10または11記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法。

【請求項13】 前記還元工程の後に、前記導電性微粒子と前記分散剤とを前記水性分散媒相から、非水溶性有機溶剤を主成分とする有機分散媒相に相間移動させる相間移動工程を含むことを特徴とする請求項10～12の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法。

【請求項14】 前記相間移動工程の後に、精製水を用いて前記有機分散媒相の水溶性成分の少なくとも一部を除去する精製工程を含むことを特徴とする請求項13記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法。

【請求項15】 分散剤を含有し、少なくとも一種の金属からなる導電性微粒子を分散させた水性分散媒相から、非水溶性有機溶剤を主成分とする有機分散媒相に、前記導電性微粒子と前記分散剤とを相間移動させる相間移動工程を含む導電性パターン形成用組成物の製造方法であって、

前記分散剤として、第3級アミン型モノマーを主鎖に含み、かつポリエーテル

型の非イオン性のモノマーを側鎖に含むポリマーを用いることを特徴とする導電性パターン形成用組成物の製造方法。

【請求項 1 6】 前記相間移動工程において、前記水性分散媒及び前記有機分散媒相の温度を 5 0℃～9 0℃とすることを特徴とする請求項 1 5 記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法。

【請求項 1 7】 前記相間移動工程において、前記水性分散媒の p H を 7 ～ 1 0 とすることを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法。

【請求項 1 8】 前記相間移動工程の後に、精製水を用いて前記有機分散媒相の水溶性成分の少なくとも一部を除去する精製工程を含むことを特徴とする請求項 1 5 ～ 1 7 の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、基材上に導電性パターンを形成する導電性パターン形成用組成物、導電性パターン形成用組成物の製造方法及び導電性パターンの形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、基材の表面に導電性パターンを形成する技術として、導電性パターン形成用組成物の液滴からなる液滴パターンをインクジェット方式によって基材の表面に形成し、この液滴パターンを加熱して導電性パターンとする技術がある（例えば、特許文献 1 参照）。

【 0 0 0 3 】

このような技術に用いられる導電性パターン形成用組成物には、微小化された導電性微粒子が分散した状態で含有されており、これら導電性微粒子は基材の表面で加熱されることによって融着し、導電性パターンを形成するようになっている（例えば、特許文献 2 参照）。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】

特開 2002-134878 号公報

【特許文献 2】

特開平 11-80647 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、近年、基材への導電性パターンの実装密度を高めるべく、微小な導電性微粒子によって微細な導電性パターンを形成することが望まれている。しかしながら、導電性パターン形成用組成物中の導電性微粒子を微小化する場合には、導電性微粒子が凝集してしまうという問題があった。

【0006】

本発明の課題は、基材への導電性パターンの実装密度を高めることができる導電性パターン形成用組成物、導電性パターンの形成方法及び導電性パターン形成用組成物の製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 記載の発明は、少なくとも 1 種の金属からなる導電性微粒子と、前記導電性微粒子を分散させる分散剤とを分散媒中に含有する導電性パターン形成用組成物であって、

前記分散剤は、第 3 級アミン型モノマーを主鎖に含み、かつポリエーテル型の非イオン性のモノマーを側鎖に含むポリマーであることを特徴とする。

【0008】

請求項 1 記載の発明によれば、導電性パターン形成用組成物に含まれる分散剤は第 3 級アミン型モノマーを主鎖に含み、かつポリエーテル型の非イオン性のモノマーを側鎖に含むポリマーであるので、導電性パターン形成用組成物中において導電性微粒子は分散剤を保護コロイドとして、凝集することなく分散した状態となる。従って、従来と比較して微小な導電性微粒子によって微細な導電性パターンを形成することができるので、基材への導電性パターンの実装密度を高めることができる。また、導電性パターン形成用組成物中の導電性微粒子を微小化す

ることができるため、基材の表面に導電性パターン形成用組成物の液滴によって描画された液滴パターンに対し、従来よりも低温の加熱によって導電性を付与することができる。

なお、金属としては銅又は貴金属が好ましく、貴金属としては、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金がある。

【0009】

請求項2記載の発明は、請求項1記載の導電性パターン形成用組成物において

、
インクジェット方式により基材の表面に導電性パターンを形成することを特徴とする。

【0010】

請求項2記載の発明によれば、導電性パターン形成用組成物はインクジェット方式により基材の表面に導電性パターンを形成するものであり、導電性パターン形成用組成物中の導電性微粒子は従来と比較して微小となっているので、導電性パターン形成用組成物を吐出するノズルに目詰まりが生じ難い。従って、従来と比較して容易に導電性パターンを形成することができる。

【0011】

請求項3記載の発明は、請求項1または2記載の導電性パターン形成用組成物において、

前記導電性微粒子は銅からなることを特徴とする。

【0012】

請求項3記載の発明によれば、導電性微粒子が銅からなるので、導電性パターン形成用組成物中の導電性微粒子を分散剤によって確実に分散化することができる。

【0013】

請求項4記載の発明は、請求項1～3の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物において、

前記導電性微粒子の平均粒径が0.1nm以上、かつ20nm以下であることを特徴とする。

【0014】

請求項4記載の発明によれば、導電性微粒子の平均粒径が0.1nm以上、かつ20nm以下であるので、微細な導電性パターンを形成することができる。

【0015】

請求項5記載の発明は、請求項1～4の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物において、

前記分散媒は、水不溶性有機溶剤を主成分とする有機分散媒であることを特徴とする。

【0016】

請求項5記載の発明によれば、分散媒は水不溶性有機溶剤を主成分とする有機分散媒であるので、分散剤による分散効果とミクロブラウン運動とによって導電性微粒子を分散した状態で安定に保持することができる。

【0017】

請求項6記載の発明は、請求項1～5の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物の液滴により基材の表面に液滴パターンを描画する描画工程と、

前記描画工程において描画された液滴パターンを加熱することによりこの液滴パターンに導電性を付与する加熱工程とを有することを特徴とする。

【0018】

請求項6記載の発明によれば、請求項1～5の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物の液滴により描画された液滴パターンを加熱してこの液滴パターンに導電性を付与することにより、液滴パターンを導電性パターンとすることができる。

【0019】

請求項7記載の発明は、請求項6記載の導電性パターンの形成方法において、前記描画工程において、前記導電性パターン形成用組成物の液滴をインクジェット方式によって吐出することにより前記液滴パターンを描画することを特徴とする。

【0020】

請求項7記載の発明によれば、インクジェット方式によって液滴パターンを描

画することにより、微細な液滴パターンを容易に描画することができる。

【0021】

請求項8記載の発明は、請求項7記載の導電性パターンの形成方法において、前記描画工程において、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ のノズル径のノズルから前記導電性パターン形成用組成物の液滴を吐出することを特徴とする。

【0022】

請求項8記載の発明によれば、 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ のノズル径のノズルから導電性パターン形成用組成物の液滴を吐出することにより、微細な液滴パターンを形成することができる。

【0023】

請求項9記載の発明は、請求項6～8の何れか一項に記載の導電性パターンの形成方法において、

前記描画工程において、線幅が $20\mu\text{m}$ 以下の液滴パターンを描画することを特徴とする。

請求項9記載の発明によれば、微細な液滴パターンを形成することができる。

【0024】

請求項10記載の発明は、分散剤を含有する水性分散媒中で、少なくとも1種の金属を有する金属化合物を還元することにより導電性微粒子を得る還元工程を含む導電性パターン形成用組成物の製造方法であって、

前記分散剤として、第3級アミン型モノマーを主鎖に含み、かつポリエーテル型の非イオン性のモノマーを側鎖に含むポリマーを用いることを特徴とする。

【0025】

請求項10記載の発明によれば、分散剤として、第3級アミン型モノマーを主鎖に含み、かつポリエーテル型の非イオン性のモノマーを側鎖に含むポリマーを用いることにより、導電性パターン形成用組成物中において、導電性微粒子は分散剤を保護コロイドとして、凝集することなく分散した状態となる。従って、従来と比較して微小な導電性微粒子によって微細な導電性パターンを形成することができるので、基材への導電性パターンの実装密度を高めることができる。また、導電性パターン形成用組成物中の導電性微粒子を微小化することができるため

、基材の表面に導電性パターン形成用組成物の液滴によって描画された液滴パターンに対し、従来よりも低温の加熱によって導電性を付与することができる。

【 0 0 2 6 】

請求項 1 1 記載の発明は、請求項 1 0 記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法において、

前記還元工程において、還元剤として有機アミン化合物を用いることを特徴とする。

【 0 0 2 7 】

ここで、還元剤の種類や温度などの還元条件が強いと、析出する導電性微粒子の粒径のバラツキが大きくなるとともに酸化反応が進み易くなる。そのため、還元条件は弱い方が好ましい。

【 0 0 2 8 】

請求項 1 1 記載の発明によれば、還元剤として有機アミン化合物を用いて還元工程を行うことにより、比較的弱い還元条件で金属化合物を還元することができる。従って、析出する導電性微粒子の粒径のバラツキを小さくすることができるとともに酸化反応を進み難くすることができる。また、毒性のあるヒドラジン等を用いて還元する場合と異なり、有害性の少ない条件で還元工程を行うことができる。

【 0 0 2 9 】

請求項 1 2 記載の発明は、請求項 1 0 または 1 1 記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法において、

前記還元工程において、前記水性分散媒の温度を 2 0 ℃～6 0 ℃とすることを特徴とする。

【 0 0 3 0 】

請求項 1 2 記載の発明によれば、還元工程において水性分散媒の温度を 2 0 ℃～6 0 ℃とすることにより、2 0 0 ℃以上の高温条件下で還元する場合と異なり、安全な条件で還元工程を行うことができる。

【 0 0 3 1 】

請求項 1 3 記載の発明は、請求項 1 0 ～1 2 の何れか一項に記載の導電性パタ

ーン形成用組成物の製造方法において、

前記還元工程の後に、前記導電性微粒子と前記分散剤とを前記水性分散媒相から、非水溶性有機溶剤を主成分とする有機分散媒相に相間移動させる相間移動工程を含むことを特徴とする。

【0032】

請求項13記載の発明によれば、分散剤の存在下で導電性微粒子と分散剤とを水性分散媒相から有機分散媒相に相間移動させることにより、導電性微粒子を凝集させることなく分散した状態で有機分散媒相に抽出することができる。従って、導電性微粒子を、水性分散媒相における場合と異なり、酸素に対して遮蔽された状態とすることができる、つまり酸化され難い状態とすることができる。

【0033】

請求項14記載の発明は、請求項13記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法において、

前記相間移動工程の後に、精製水を用いて前記有機分散媒相の水溶性成分の少なくとも一部を除去する精製工程を含むことを特徴とする。

【0034】

請求項14記載の発明によれば、精製工程を行うことにより、還元剤及び分散剤の一部を除去することができる。従って、導電性パターン形成用組成物の液滴により描画された液滴パターンを加熱する際に、導電性微粒子同士を確実に融着させることができる、つまり液滴パターンに確実に導電性を付与することができる。

【0035】

請求項15記載の発明は、分散剤を含有し、少なくとも一種の金属からなる導電性微粒子を分散させた水性分散媒相から、非水溶性有機溶剤を主成分とする有機分散媒相に、前記導電性微粒子と前記分散剤とを相間移動させる相間移動工程を含む導電性パターン形成用組成物の製造方法であって、

前記分散剤として、第3級アミン型モノマーを主鎖に含み、かつポリエーテル型の非イオン性のモノマーを側鎖に含むポリマーを用いることを特徴とする。

【0036】

請求項 15 記載の発明によれば、分散剤の存在下で導電性微粒子と分散剤とを水性分散媒相から有機分散媒相に相間移動させることにより、導電性微粒子を凝集させることなく分散した状態で有機分散媒相に抽出することができる。従って、導電性微粒子を、水性分散媒相における場合と異なり、酸素に対して遮蔽された状態とすることができる、つまり酸化され難い状態とすることができる。また、従来と比較して微小な導電性微粒子によって微細な導電性パターンを形成することができるので、基材への導電性パターンの実装密度を高めることができる。また、導電性パターン形成用組成物中の導電性微粒子を微小化することができるため、基材の表面に導電性パターン形成用組成物の液滴によって描画された液滴パターンに対し、従来よりも低温の加熱によって導電性を付与することができる。

【0037】

請求項 16 記載の発明は、請求項 15 記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法において、前記相間移動工程において、前記水性分散媒及び前記有機分散媒相の温度を 50℃～90℃とすることを特徴とする。

【0038】

請求項 16 記載の発明によれば、水性分散媒及び有機分散媒の温度を 50℃～90℃とすることにより、導電性微粒子と分散剤とを水性分散媒相から有機分散媒相へ安定した状態で相間移動させることができる。

【0039】

請求項 17 記載の発明は、請求項 15 または 16 記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法において、前記相間移動工程において、前記水性分散媒の pH を 7～10 とすることを特徴とする。

【0040】

請求項 17 記載の発明によれば、水性分散媒の pH を 7～10 とすることにより、導電性微粒子と分散剤とを水性分散媒相から有機分散媒相へ安定した状態で相間移動させることができる。

【0041】

請求項18記載の発明は、請求項15～17の何れか一項に記載の導電性パターン形成用組成物の製造方法において、

前記相間移動工程の後に、精製水を用いて前記有機分散媒相の水溶性成分の少なくとも一部を除去する精製工程を含むことを特徴とする。

【0042】

請求項18記載の発明によれば、精製工程を行うことにより、還元剤及び分散剤の一部を除去することができる。従って、導電性パターン形成用組成物の液滴により描画された液滴パターンを加熱する際に、導電性微粒子同士を確実に融着させることができる、つまり液滴パターンに確実に導電性を付与することができる。

【0043】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。

【0044】

本発明の導電性パターン形成用組成物は、インクジェット方式などにより基材の表面に導電性パターンを形成するものであり、分散媒中に導電性微粒子と導電性微粒子を分散させる分散剤とを含有している。

分散媒は、水不溶性の有機溶剤、具体的にはMEK（メチルエチルケトン）やMIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン等を主成分としている。

【0045】

導電性微粒子は少なくとも1種の金属から形成されており、本実施の形態においては銅から形成されている。導電性微粒子の平均粒径は0.1nm以上、かつ20nm以下となっている。

【0046】

分散剤は、複数の側鎖が櫛の歯のように主鎖に結合されたくし型の形状を有するオリゴマーであり、溶液重合などによってラジカル重合した複数のモノマーから形成されている。この分散剤の重量平均分子量は3000～100000とな

っている。

【0047】

より詳細には、分散剤は、主鎖となるモノマー単位のところどころに他種のモノマーが側鎖として配列したグラフトポリマーであり、かつ複数種のモノマーがそれぞれ連続して重合することにより形成されたブロックポリマーである。

【0048】

分散剤の主鎖には、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチルや(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル等、窒素を含む含窒素第3級アミン型モノマーが共重合成分として含まれている。そのため、分散剤は第3級アミン型モノマー由来の部分の窒素原子から電子を供与することによって導電性微粒子を安定して保持する、つまり導電性微粒子を分散した状態とするようになっている。

また、分散剤の主鎖には、上記の含窒素第3級アミン型モノマー以外にも(メタ) アクリル酸またはその誘導体が含まれることが好ましい。この場合には、モノマーを確実にラジカル重合させることができる。

また、分散剤の主鎖には、ステアシル基のような長鎖アルキル基やスチレンが含まれることが好ましい。この場合には、分散剤は、オルガノゾルの系において、導電性微粒子を確実に分散させることができる。なお、長鎖アルキル基としては、(メタ) アクリル酸アルキルエステルや2-エチルヘキシル(メタ) アクリル酸エステル、ラウリル(メタ) アクリル酸エステル、ステアシル(メタ) アクリル酸エステル等がある。

更に、分散剤の主鎖には、導電性微粒子に対する反応性モノマーとして、グリシジル(メタ) アクリルエステルやグリシジル(メタ) アクリル酸エステルの第1級アミン誘導体、グリシジル(メタ) アクリル酸エステルのポリエチレンイミン誘導体、ポリ(メタ) アクリル酸にポリエチレンイミン付加物、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート等が含まれることが好ましい。この場合には、分散剤は導電性微粒子に対して効果的に付着し、これら導電性微粒子を分散させることができる。

【0049】

また、分散剤の側鎖には、ポリエーテル型の非イオン性のモノマー成分が含ま

れている。具体的には、分散剤の側鎖には、親水性のポリエチレンオキサイドと、疎水性のポリプロピレンオキサイドまたはポリブチレンオキサイドとが含まれている。

これら側鎖成分により、分散剤は導電性微粒子の分散効果を有効に発揮するようになっている。また、分散剤は、このように側鎖成分に親水性成分及び疎水性成分を含むため、分散媒中でミクロドメイン構造を形成するようになっている。また、この分散剤はエチレンオキサイド、或いはプロピレンオキサイドの付加モル数の自由なコントロールが可能なため、導電性微粒子を分散させる効果や、温度やpHの変化に対する安定性、分散媒との相性に優れたモノマーを形成することができるようになっている。更に、この分散剤は、側鎖成分に屈曲性の大きな分子鎖を付加することにより、導電性微粒子の表面をこの分子鎖で被覆して吸着層を作り、導電性微粒子の分散性を向上させるとともに、系を安定化させることができる。また、分散剤は、後述する導電性パターン形成用組成物の製造工程において有機分散媒と水性分散媒との混合分散媒を、有機分散媒—水性分散媒の均一相、或いはマイクロエマルジョンの状態から、完全に2層に分離した状態にさせることができるようになっている。

【0050】

次に、本発明に係る導電性パターン形成用組成物の製造方法について説明する。

まず、湯浴内のフラスコ内に溶媒としてのイソプロピルアルコールと、分散剤の前記モノマー成分と、重合開始剤としてのアゾイソブチロニトリルとを入れ、溶液重合を行う。これにより、複数のモノマーがラジカル重合し、分散剤が合成される。

次に、銅などの金属化合物と上記分散剤とを酸性の水性分散媒に溶解する。なお、分散剤は第3級アミノ基を有するので、酸性の水性分散媒に対する溶解性が高くなっている。ここで、銅の化合物としては、例えば蟻酸銅や酢酸銅、ナフテン酸銅、オクチル酸銅、アセチルアセトン銅、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅などがあり、このうち、安価な硫酸銅または硝酸銅を用いることが好ましい。

【0051】

次に、水性分散媒相の銅イオンを還元することにより、導電性微粒子を形成する（還元工程）。具体的には、常温下で、第1級アミンや第2級アミン等の有機アミンを水性分散媒に加えると同時に攪拌を行う。これにより銅イオンは還元されて水性分散媒相に析出する。ここで、水性分散媒相には分散剤が存在しているため、析出する導電性微粒子は分散剤を保護コロイドとして水性分散媒相に安定な状態で分散し、導電性微粒子の粒径は0.1 nm以上、20 nm以下となる。また、還元剤として有機アミン化合物を用いて還元工程を行うことにより、比較的弱い還元条件で銅イオンが還元されるため、析出する導電性微粒子の粒径のバラツキが小さくなる。なお、水性分散媒に加える有機アミンとしては、メチルアミノエタノールやエタノールアミン、プロパノールアミン、ジエタノールアミン等のアルカノールアミンが好ましく、ポリエチレンジアミンがより好ましい。ポリエチレンジアミンを用いる場合には、銅イオンを還元するとともに、析出する導電性微粒子を分散させることができる。なお、ポリエチレンジアミンは、ポリマー中に側鎖として含まれるものであっても良く、具体的には（メタ）アクリル酸誘導体を主鎖成分とするグラフトポリマー中に側鎖として含まれるものが好ましい。

【0052】

次に、導電性微粒子が分散した水性分散媒を、前記水不溶性有機溶剤を主成分とする有機分散媒と接触させ、導電性微粒子を水性分散媒相から有機分散媒相に相間移動させる（相間移動工程）。具体的には、水性分散媒に有機分散媒を接触させた後、アミン等の化合物を添加することによって水性分散媒相をアルカリ性とし、かつ水性分散媒及び有機分散媒を50～90℃に加熱する。これにより、水性分散媒と有機分散媒とが2相に分離する。また、分散剤中のポリエーテル部分の酸素原子と水分子との水素結合による水和度が減少して水溶性が著しく低下するため、分散剤中のポリアルキレンオキサイド（メタ）アクリル酸誘導体由来の部分の水溶性が低下し、分散剤は有機分散媒相に相間移動する。また、導電性微粒子は、アミン等の化合物の添加時に銅イオンに由来して形成される有機酸塩または無機酸塩の塩析硬化によって有機分散媒相に相間移動する。その結果、導電性微粒子は水性分散媒相における場合と異なり、酸素から遮蔽された状態、つまり酸化され難い状態となる。また、導電性微粒子は、分散剤による分散効果と

ミクロブラウン運動とによって分散した状態で有機分散媒相で安定に保持される。

なお、この相間移動工程においては、水性分散媒と有機分散媒とを均一に混合するため超音波ミキサーをかけることが好ましい。これにより、水性分散媒と有機分散媒とは均一相、或いはマイクロエマルジョンを形成する。ここで、マイクロエマルジョンの粒径は30 nm以下が好ましく、10 nm以下がより好ましい。

【0053】

次に、上記のようにして水性分散媒相と分離して得られた有機分散媒相を取り出し、精製水により水洗する（精製工程）。これにより有機分散媒中に分散している水溶性成分、具体的には還元剤として使用したアミン化合物、分散剤の一部及び中和塩が除去され、加熱によって導電性微粒子同士を確実に融着させることが可能となる。なお、精製工程後に有機分散媒中に残存する分散剤量は、銅に対して重量換算で20 Wt%以下とすることが好ましい。この場合には、有機分散媒中の導電性微粒子同士を接触させることができるため、導電性パターンを形成することができる。

【0054】

次に、有機分散媒を蒸発させて乾固させる。

そして、乾固した有機分散媒を樹脂成分及び硬化剤と混合し、混合物を混練して導電性パターン形成用組成物を製造する。

【0055】

次に、本発明の導電性パターンの形成方法について説明する。

まず、図1に示すように、フィルム状の基材1の少なくとも一方の面に、導電性パターン用組成物の液滴からなる液滴パターンを所定形状の格子状となるように描画する（描画工程）。なお、本実施の形態においては、インクジェット方式のプリンタ（図示せず）によって導電性パターン用組成物の液滴を吐出して液滴パターンを形成するものとして説明する。このプリンタには、導電性パターン用組成物を吐出する複数のノズルを有する記録ヘッドが備えられている。この記録ヘッドのノズルは、ノズル径が0.1 μm ～10 μm となっており、液滴パター

ンに起因して形成される導電性パターン2の線幅を $20\mu\text{m}$ 以下とすることができるようになっている。一方、導電性パターン形成用組成物中の導電性微粒子は 0.1nm 以上、かつ 20nm 以下となっているので、ノズルに目詰まりが生じ難くなっている。

【0056】

そして、描画された液滴パターンに対して熱を付与し、 $1\sim 60$ 分の間、液滴パターンを $60\sim 450^{\circ}\text{C}$ に加熱する（加熱工程）。これにより液滴パターン中の導電性微粒子同士が融着するため、液滴パターンは導電性パターン2となる。ここで、加熱温度を 60°C 以上としたのは、 60°C 未満だと有機物質が十分に蒸発、或いは燃焼されないためである。また、加熱温度を 450°C 以下としたのは、 450°C を超えると導電性パターン2が熱的ダメージを受けるためである。なお、この加熱工程は、導電性パターンの酸化を防ぐべく、真空雰囲気中またはほぼ4%以下の水素を含んだ不活性ガス雰囲気中で行われることが好ましい。

【0057】

以上の導電性パターン形成用組成物によれば、従来と比較して微小な導電性微粒子によって微細な導電性パターン2を形成することができるので、基材1への導電性パターン2の実装密度を高めることができる。

また、導電性パターン形成用組成物中の導電性微粒子が微小化されているため、基材の表面に導電性パターン形成用組成物の液滴によって描画された液滴パターンに対し、従来よりも低温の加熱によって導電性を付与することができる。

また、導電性微粒子が銅からなるので、分散剤によって導電性パターン形成用組成物中で確実に分散させることができる。

【0058】

なお、上記実施の形態においては、導電性微粒子を銅から形成されていることとして説明したが、金や銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの他の金属から形成されていることとしても良い。

また、還元を水性分散媒相中で行うこととして説明したが、水と有機溶媒とのエマルジョン中で行うこととしても良い。

また、導電性パターンの形成をインクジェット方式により行うこととして説明

したが、スクリーン印刷など、他の方式により行うこととしても良い。

【0059】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

本実施例では、以下のように分散剤の合成及び銅微粒子の製造と、2通りの導電性パターン形成用組成物の製造及び導電性パターンの形成とを行った。なお、以下の説明において、括弧内の数値は重量の比率を示すものとする。

【0060】

《分散剤の合成》

まず、窒素流入下で75℃の湯浴内に配置された4ツ口フラスコ内に溶媒としてのイソプロピルアルコール(100)と、分散剤のモノマー成分と、重合開始剤としてのアゾイソブチロニトリル(1)とを入れ、溶液重合を行った。モノマー成分としては、メタクリル酸メチル(30)、ステアрил・メタクリレート(10)、メタクリル酸(エチレン・オキサイド)20(プロピレン・オキサイド)5末端メトキシ付加物(30)、メタクリル酸(エチレン・オキサイド)120(ブチレン・オキサイド)10付加物(20)及びメタクリル酸ジメチルアミノエチル(10)を用いた。

重合の開始から3時間後、さらにアゾイソブチロニトリル(0.5)を添加した。

更に3時間後、アゾイソブチロニトリル(0.5)と、重合調整剤としてのラウリルチオカルコール(10)とを添加し、2時間、溶液重合させた。

【0061】

以上のように合成された分散剤の重量平均分子量を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて求めた。GPC装置のカラムとしてはTKSgel Super 1000, TKSgel Super 2000, TKSgel Super 3000(東ソー株式会社製)を用い、視差屈折率を利用して定量を行った。なお、キャリアーとしてはテトラヒドロフラン(THF)を用いた。

測定された重量平均分子量は35000であった。

【0 0 6 2】

《銅微粒子の製造》

まず、攪拌しながら硝酸銅（5 0）を精製水（3 0 0）中に溶解した。

次に、上記のように合成された分散剤（1 0）を溶液中に加え、均一に溶解した。

次に、3 0 分かけてモノエタノールアミン（3 0）を攪拌しながらゆっくりと溶液中に添加し、これにより銅イオンを還元して銅微粒子を形成した。水性分散媒相のp Hは8. 5とした。その後2 時間、水性分散媒相を5 0℃に維持するとともに攪拌を継続した。

次に、水性分散媒に有機分散媒として酢酸エチル（1 0 0）を加え、超音波ミキサーを1 0 分間かけることにより水性分散媒と有機分散媒とをマイクロエマルジョンとした。

次に、攪拌しながら2 0 分かけて上記マイクロエマルジョンを6 0℃まで昇温した。

次に、攪拌を中止することによりマイクロエマルジョンを静止させ、水性分散媒相と銅微粒子が分散した有機分散媒相との2 相に分離した。

次に、有機分散媒相を取り出して精製水（3 0 0）により2 回水洗し、平均粒子径8 n mの銅微粒子分散液を得た。

【0 0 6 3】

《導電性パターン形成用組成物の製造及び導電性パターンの形成（1）》

まず、上記のように得られた有機分散媒を蒸発させ乾固させた。

次に、乾固した有機分散媒を樹脂成分及び硬化剤と混合し、混合物を3 本ロールにて混練して導電性パターン形成用組成物を調製した。より詳細には、樹脂成分としてはビスフェノールA型エポキシ樹脂（エピコート8 2 8、油化シェルエポキシ製）と、ダイマー酸をグルシジルエステル化したエポキシ樹脂（Y D-1 7 1、東都化成製）（以下、ダイマー酸由来のエポキシ樹脂とする）とを用いた。また、硬化剤としてはアミンダクト硬化剤（M Y-2 4、味の素製）を用いた。また、上記混合物中において、乾固した有機分散媒を8 5 重量%、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を3 重量%、ダイマー酸由来のエポキシ樹脂を9 重量%、

アミンダクト硬化剤を3重量%とした。

次に、上記導電性パターン形成用組成物をガラスエポキシ基材上にスクリーン印刷し、オープン中にて導電性パターン形成用組成物を20分、150℃に加熱して熱硬化させた。

形成された導電性パターンの線幅は30 μm であり、比抵抗は $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ と良好な導電性を示した。

【0064】

《導電性パターン形成用組成物の製造及び導電性パターンの形成(2)》

まず、上記のように得られた有機分散媒を蒸発させ乾固させた。

次に、乾固した有機分散媒をイソプロピルアルコールと混合し、導電性パターン形成用組成物を調整した。なお、混合物中において、上記乾固した有機分散媒の割合を25重量%とした。

次に、上記導電性パターン形成用組成物をガラスエポキシ基材上にインクジェット印刷し、オープン中にて導電性パターン形成用組成物を20分、150℃に加熱して熱硬化させた。

形成された導電性パターンの線幅は10 μm であり、比抵抗は $8 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ と良好な導電性を示した。

【0065】

【発明の効果】

請求項1記載の発明によれば、従来と比較して微小な導電性微粒子によって微細な導電性パターンを形成することができるので、基材への導電性パターンの実装密度を高めることができる。

【0066】

請求項2記載の発明によれば、請求項1記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、従来と比較して容易に導電性パターンを形成することができる。

【0067】

請求項3記載の発明によれば、請求項1または2記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、導電性パターン形成用組成物中の導電性微粒子を分散剤によって確実に分散化することができる。

【0068】

請求項4記載の発明によれば、請求項1～3の何れか一項に記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、微細な導電性パターンを形成することができる。

【0069】

請求項5記載の発明によれば、請求項1～4の何れか一項に記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、分散剤による分散効果とミクロブラウン運動とによって導電性微粒子を分散した状態で安定に保持することができる。

【0070】

請求項6記載の発明によれば、請求項1～5の何れか一項に記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、導電性パターンを形成することができる。

【0071】

請求項7記載の発明によれば、請求項6記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、インクジェット方式によって液滴パターンを描画することにより、微細な液滴パターンを容易に描画することができる。

【0072】

請求項8記載の発明によれば、請求項7記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、微細な液滴パターンを形成することができる。

請求項9記載の発明によれば、請求項6～8の何れか一項に記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、微細な液滴パターンを形成することができる。

【0073】

請求項10記載の発明によれば、従来と比較して微小な導電性微粒子によって微細な導電性パターンを形成することができるので、基材への導電性パターンの実装密度を高めることができる。

【0074】

請求項11記載の発明によれば、請求項10記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、析出する導電性微粒子の粒径のバラツキを小さくすることができるとともに酸化反応を進み難くすることができる。また、毒性のあるヒドラ

ジン等を用いて還元する場合と異なり、有害性の少ない条件で還元工程を行うことができる。

【0075】

請求項12記載の発明によれば、請求項10または11記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、200℃以上の高温条件下で還元する場合と異なり、安全な条件で還元工程を行うことができる。

【0076】

請求項13記載の発明によれば、請求項10～12の何れか一項に記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、導電性微粒子を、水性分散媒相における場合と異なり、酸素に対して遮蔽された状態とすることができる、つまり酸化され難い状態とすることができる。

【0077】

請求項14記載の発明によれば、請求項13記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、導電性パターン形成用組成物の液滴により描画された液滴パターンを加熱する際に、導電性微粒子同士を確実に融着させることができる、つまり液滴パターンに確実に導電性を付与することができる。

【0078】

請求項15記載の発明によれば、従来と比較して微小な導電性微粒子によって微細な導電性パターンを形成することができるので、基材への導電性パターンの実装密度を高めることができる。

【0079】

請求項16記載の発明によれば、請求項15記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、導電性微粒子と分散剤とを水性分散媒相から有機分散媒相へ安定した状態で相間移動させることができる。

【0080】

請求項17記載の発明によれば、請求項15または16記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、導電性微粒子と分散剤とを水性分散媒相から有機分散媒相へ安定した状態で相間移動させることができる。

【0081】

請求項 1 8 記載の発明によれば、請求項 1 5 ～ 1 7 の何れか一項に記載の発明と同様の効果が得られるのは勿論のこと、導電性パターン形成用組成物の液滴により描画された液滴パターンを加熱する際に、導電性微粒子同士を確実に融着させることができる、つまり液滴パターンに確実に導電性を付与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

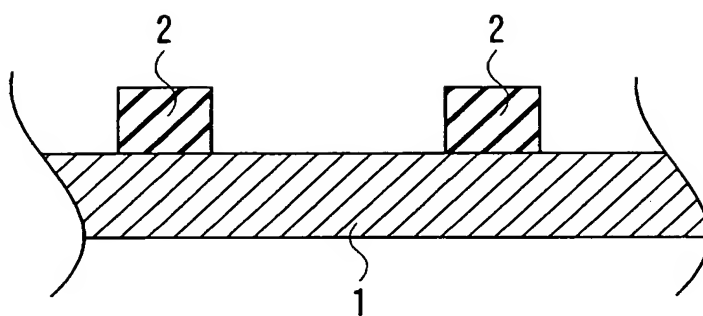
回路基板を示す縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 基材
- 2 導電性パターン

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材への導電性パターンの実装密度を高める。

【解決手段】 導電性パターン形成用組成物は、少なくとも 1 種の金属からなる導電性微粒子と、導電性微粒子を分散させる分散剤とを分散媒中に含有している。分散剤は、第 3 級アミン型モノマーを主鎖に含み、かつポリエーテル型の非イオン性のモノマーを側鎖に含むポリマーである。

【選択図】 図 1

特願 2003-120092

出願人履歴情報

識別番号 [000001270]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
 [変更理由] 新規登録
 住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2003年 8月 4日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2003年 8月21日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
 氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社